

DOI:10.11931/guihaia.gxzw201812030

罗汉松内生真菌 *Pestalotiopsis heterocornis* 的代谢产物研究

鲍真真¹, 吴洁^{1*}, 王奎武², 吴斌³, 钟嫒¹

(1. 江苏卫生健康职业学院药学院, 南京 211800; 2. 浙江工商大学食品科学与生物技术学院, 杭州 310035; 3. 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021)

摘要: 从罗汉松内生真菌 *Pestalotiopsis heterocornis* 的发酵培养液中分离得到10个代谢产物, 应用质谱、核磁共振等现代波谱学方法鉴定为 jesterone (**1**), hydroxy-jesterone (**2**), ambuic acid (**3**), 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮 (**4**), (24*S*)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇 (**5**), 7, 22-二烯-3 β , 5 α , 7 β -三羟基-麦角甾醇 (**6**), 麦角甾-7, 22-二烯-3-酮 (**7**), (4*E*, 8*E*, 2*S*, 3*R*, 2'*R*)-N-2'-羟基棕榈酰-9-甲基-4, 8-sphingadienin (**8**), 鲨肝醇 (**9**), 棕榈酸 (**10**)。以上化合物均为首次从内生真菌 *P. heterocornis* 的代谢产物中分离得到, 化合物 **4**, **6**, **7** 为首次从拟盘多毛孢属真菌中代谢产物中分离得到。

关键词: 内生真菌, *Pestalotiopsis heterocornis*, 代谢产物

中图分类号: Q946

文献标识码: A

Metabolites of endophytic fungus *Pestalotiopsis heterocornis* isolated from *Podocarpus macrophyllus*

BAO Zhenzhen¹, WU Jie^{1*}, WANG Kuiwu², WU Bin³, ZHONG Yuan¹

(1. School of Pharmacy, Jiangsu Health Vocational College, Nanjing 211800, China; 2. School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China; 3. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 530005, Zhejiang, China)

Abstract: Ten compounds were isolated and identified from endophytic fungi *Pestalotiopsis heterocornis*, isolated from *Podocarpus macrophyllus*, which collected in Hangzhou, China. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data as jesterone (**1**), hydroxy-jesterone (**2**), ambuic acid (**3**),

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81573306); 江苏省“六大人才高峰”项目 (2015-XCL-036); 江苏卫生健康职业学院立项课题[Supported by the National Natural Science Foundation of China (81573306); Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province (2015-XCL-036); Research Foundation of Jiangsu Health Vocational College].

作者简介: 鲍真真 (1983-), 女, 江苏南京人, 硕士, 讲师, 研究方向为微生物与生化制药, (E-mail) cicistaying@163.com.

***通信作者:** 吴洁, 硕士, 教授, 研究方向为药物化学及天然药物化学, (E-mail) wujie1760@126.com.

6 β -Hydroxystigmast-4-en-3-one (4), (24S)-ergosta-5-en-3 β , 7 α -diol (5), ergosta-7, 22- dien-3 β , 5 α , 7 β -triol (6), ergosta-7, 22-dien-3-one (7), (4E, 8E, 2S, 3R, 2'R)-N-2'-hydroxyhexadecanoyl-9-methyl-4, 8-sphingadienin (8), batyl alcohol (9), palmitic acid (10). All compounds were isolated from *P. heterocornis* for the first time, and compounds 4, 6, 7 were obtained for the first from *Pestalotiopsis* spp.

Key words: endophytic fungi, *Pestalotiopsis heterocornis*, metabolites

内生真菌普遍存在于健康植物组织中,种类繁多,分布广泛。植物内生真菌的代谢产物十分丰富而且具有许多活性:如调节植物生长、杀虫、抑菌、抗肿瘤等 (Gunatilaka, 2006; Tan & Zou 2001; 孙剑秋等, 2006; 马养民等, 2008)。近年来,内生真菌成为了发现新的活性化合物和先导化合物的重要来源,对其代谢产物中活性物质的研究受到越来越多的关注。植物内生拟盘多毛孢 (*Pestalotiopsis*) 是植物内生真菌的重要类群,拟盘多毛孢能产生多种代谢产物,包括抗癌物质,抗菌物质等,其中微孢拟盘多毛孢 (*P. microspora*) 菌株的紫杉醇产量已初步显示其商业潜力,因而引起了人们对内生拟盘多毛孢研究的兴趣 (Liu et al., 2008, 2009; Li et al., 2008; Li et al., 2011; Ding et al., 2009)。

本文报道罗汉松内生真菌 *Pestalotiopsis heterocornis* 的代谢产物的研究。从中分离到 10 个化合物,分别鉴定其结构为 jesterone (1), hydroxy-jesterone (2), ambuic acid (3), 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮 (4), (24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇 (5), 7, 22-二烯-3 β , 5 α , 7 β -三羟基-麦角甾醇 (6), 麦角甾-7, 22-二烯-3-酮 (7), (4E, 8E, 2S, 3R, 2'R)-N-2'-羟基棕榈酰-9-甲基-4, 8-sphingadienin (8), 鲨肝醇(9), 棕榈酸 (10)。

1 材料

Bruker 500 AVANCE III 型核磁共振仪,内标为 TMS (实验所测 ^1H -和 ^{13}C -NMR 分别为 500, 125MHz); X-4 数字显示显微熔点测定仪 (温度计未校正); Nicolet NEXUS-470 型红外光谱仪(溴化钾压片); Thermo LCQ FLEET 型电喷雾质谱仪 (ESI-MS, APCI-MS); Waters 600 Pre-HPLC (美国 Waters 公司), 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司), GF₂₅₄ 高效薄层板 (烟台汇友硅胶开发有限公司); 实验所用试剂均为分析纯。菌种筛自江苏南京罗汉松 *Podocarpus macrophyllus* (Thunb.), 由南京中医药大学药学院谈献和教授鉴定为 *Pestalotiopsis heterocornis*, 标本保存于实验室。

PDA 发酵培养基配制:称取 200 g 马铃薯,洗净去皮后切成小块,加水 1000 mL 煮沸 30 min, 纱布过滤,在滤液中加入 20 g 葡萄糖,充分溶解后,分装。

2 提取分离

罗汉松内生真菌 *P. heterocornis* 发酵液 (20 L, 1 L 锥形瓶装 500 mL 左右培养基,室温静止发酵 20

批注 [WU1]: 数字与单位之间需有空格,如“30 mL”

天，每次发酵 40 瓶）用乙酸乙酯萃取 3 次，合并减压蒸干得 3.5 g 粗提物，经硅胶柱色谱分离，以氯仿-甲醇梯度洗脱得 6 个馏份 (*Fr. A - Fr. F*)。*Fr. B* (氯仿：甲醇 95：5 洗脱部分) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离，以氯仿：甲醇 (1：1) 洗脱得 2 个亚组份 *Fr. B1* 和 *Fr. B2*，*Fr. B1* 经硅胶柱色谱分离，以石油醚：乙酸乙酯 (10：1) 洗脱得到化合物 **4** (15.3 mg)；*Fr. B2* 经过重结晶得到化合物 **7** (11.2 mg)；*Fr. C* (氯仿：甲醇 90：10 洗脱部分) 经硅胶柱色谱分离，以石油醚：丙酮 (8：1) 洗脱得 2 个亚组份，其中 *Fr. C1* 再经硅胶柱色谱分离，以纯氯仿洗脱得到 **1** 和 **2** 的混合物 (32.2 mg)，该混合物经 Pre-HPLC (流动相甲醇-水 80：20) 制备得到化合物 **1** (8.0 mg) 和 **2** (12.1 mg)，*Fr. C2* 经重结晶得到化合物 **5** (6.9 mg)。*Fr. D* (氯仿：甲醇 85：15 洗脱部分) 经硅胶柱色谱分离，以氯仿：丙酮 (15：1) 洗脱得 3 个亚组份，*Fr. D1* 再经硅胶柱色谱分离，以石油醚：丙酮 (5：1) 洗脱得到化合物 **8** (7.2 mg)，*Fr. D2* 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离，以氯仿：甲醇 (1：1) 洗脱得化合物 **6** (16.2 mg)；*Fr. D3* 经 Pre-HPLC (流动相甲醇：水：乙酸 7：3：0.1) 制备得到化合物 **3** (8.2 mg)；*Fr. E* 再经硅胶柱色谱分离得到化合物 **9** (10.1 mg) 和 **10** (6.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色液体， $C_{15}H_{20}O_4$ ；ESI-MS m/z 263 $[M-H]^-$ ； 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.80 (1H, d, $J=6.6$ Hz, Me-1), 5.82 (1H, dt, $J=6.6$ Hz, 17.3 Hz, H-2), 6.01 (1H, d, $J=17.3$ Hz, H-3), 4.83 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-6), 3.64 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-7), 2.75 (1H, dd, $J=8.0$ Hz, 16.2 Hz, H-9a), 2.56 (1H, dd, $J=7.0$ Hz, 16.2 Hz, H-9b), 5.00 (1H, m, H-10), 4.68 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H-12a), 4.40 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H-12b), 1.60 (3H, s, Me-14), 1.67 (3H, s, Me-15)； ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 19.3 (C-1), 135.2 (C-2), 122.1 (C-3), 131.7 (C-4), 145.4 (C-5), 65.5 (C-6), 59.4 (C-7), 60.2 (C-8), 26.7 (C-9), 116.7 (C-10), 136.2 (C-11), 63.1 (C-12), 195.0 (C-13), 18.2 (C-14), 25.8 (C-15)。以上数据与文献报道 (Li & Strobel, 2001b) 基本一致，故鉴定为 jesterone。

化合物 **2** 淡黄色液体， $C_{15}H_{20}O_5$ ；ESI-MS m/z : 279 $[M-H]^-$ ； 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.81 (1H, d, $J=6.4$ Hz, Me-1), 5.80 (1H, dd, $J=6.4$ Hz, 15.3 Hz, H-2), 6.00 (1H, d, $J=15.3$ Hz, H-3), 4.80 (1H, s, H-6), 3.82 (1H, s, H-7), 4.92 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-9), 5.08 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-10), 4.64 (1H, d, $J=15.0$ Hz, H-12a), 4.40 (1H, d, $J=15.0$ Hz, H-12b), 1.68 (3H, s, Me-14), 1.70 (3H, s, Me-15)； ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 19.2 (C-1), 135.0 (C-2), 122.1 (C-3), 131.5 (C-4), 145.6 (C-5), 64.4 (C-6), 58.2 (C-7), 60.4 (C-8), 65.5 (C-9), 120.5 (C-10), 139.2 (C-11), 61.1 (C-12), 195.1 (C-13), 18.5 (C-14), 25.8 (C-15)。以上数据与文献报道 (Li & Strobel, 2001b) 基本一致，故鉴定为 hydroxy-jesterone。

化合物 **3** 针状结晶 ($CH_3OH/CHCl_3$)； $C_{19}H_{26}O_6$ ；ESI-MS m/z : 349 $[M-H]^-$ ； 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 6.58 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H-3), 2.80 (1H, dd, $J=15.8$ Hz, 7.3 Hz, H-4), 3.78 (1H, d, $J=3.2$ Hz, H-6), 4.82 (1H, d,

$J=3.2$ Hz, H-7), 6.17 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-11), 5.82 (1H, m, H-12), 2.12 (1H, m, H-13), 1.43 (2H, m, H-14), 1.33 (2H, m, H-15), 1.32 (2H, m, H-16), 0.95 (3H, t, $J=8.0$ Hz, Me-17), 1.83 (3H, s, Me-18), 4.40 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-19a), 4.52 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-19b); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 171.7 (C-1), 132.2 (C-2), 136.4 (C-3), 28.5 (C-4), 61.4 (C-5), 61.1 (C-6), 66.4 (C-7), 150.3 (C-8), 132.5 (C-9), 196.5 (C-10), 122.2 (C-11), 140.1 (C-12), 34.2 (C-13), 30.3 (C-14), 32.8 (C-15), 23.8 (C-16), 14.4 (C-17), 13.2 (C-18), 60.8 (C-19)。以上数据与文献报道 (Li et al., 2001a) 基本一致, 故鉴定为 ambuic acid。

化合物 4 无色针状结晶, $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$; m. p. 213-215 $^{\circ}\text{C}$; APCI-MS m/z : 427 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 451 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 5.80 (1H, s, H-4), 4.34 (1H, s, H-6), 0.75 (3H, s, Me-18), 1.38 (3H, s, Me-19), 0.93 (3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-21), 0.82 (3H, d, $J=6.1$ Hz, Me-26), 0.84 (3H, d, $J=6.1$ Hz, Me-27), 0.85 (3H, t, $J=6.7$ Hz, Me-29); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 34.5 (C-2), 200.6 (C-3), 126.6 (C-4), 168.7 (C-5), 73.5 (C-6), 38.8 (C-7), 30.0 (C-8), 53.9 (C-9), 38.2 (C-10), 21.2 (C-11), 38.9 (C-12), 42.8 (C-13), 56.3 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 19.7 (C-19), 36.3 (C-20), 19.0 (C-21), 34.6 (C-22), 26.4 (C-23), 46.1 (C-24), 29.4 (C-25), 20.0 (C-26), 19.3 (C-27), 23.3 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道 (Arai et al., 1998) 基本一致, 故鉴定为 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 5 无色针状结晶 (丙酮), $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$; m. p. 216-218 $^{\circ}\text{C}$; APCI-MS m/z : 415 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 439 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 3.55 (1H, m, H-3), 5.60 (1H, d, $J=5.5$ Hz, H-6), 3.83 (1H, d, $J=5.5$ Hz, H-7), 0.68 (3H, s, Me-18), 0.98 (3H, s, Me-19), 0.91 (3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-21), 0.83 (3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-26), 0.76 (3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-27), 0.74 (3H, d, $J=6.9$ Hz, Me-28); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 37.7 (C-1), 31.5 (C-2), 71.7 (C-3), 42.0 (C-4), 146.5 (C-5), 125.7 (C-6), 65.4 (C-7), 38.4 (C-8), 42.3 (C-9), 37.8 (C-10), 21.5 (C-11), 39.0 (C-12), 42.4 (C-13), 50.0 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 55.8 (C-17), 18.6 (C-18), 11.6 (C-19), 36.4 (C-20), 20.0 (C-21), 33.6 (C-22), 30.5 (C-23), 39.4 (C-24), 31.3 (C-25), 17.6 (C-26), 20.7 (C-27), 15.7 (C-28)。以上数据与文献报道 (张广文等, 2003) 基本一致, 故鉴定为 (24S)-麦角甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇。

化合物 6 无色针状结晶 (甲醇), $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$; m. p. 224-226 $^{\circ}\text{C}$; ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 453 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.75 (1H, m, H-3), 3.40 (1H, s, H-6), 5.10 (1H, s, H-7), 5.15 (1H, dd, $J=15.5$ Hz, 3.0 Hz, H-22), 5.20 (1H, dd, $J=15.5$ Hz, 3.0 Hz, H-23), 0.58 (3H, s, Me-18), 0.92 (3H, s, Me-19), 0.97 (3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-21), 0.81 (3H, d, $J=6.9$ Hz, Me-26), 0.83 (3H, d, $J=6.7$ Hz, Me-27), 0.89 (3H, d, $J=7.1$ Hz, Me-28); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 32.7 (C-1), 31.3 (C-2), 65.7 (C-3), 40.0 (C-4), 74.5 (C-5), 72.3 (C-6), 119.4 (C-7), 139.4 (C-8), 42.3 (C-9), 36.8 (C-10), 21.4 (C-11), 39.0 (C-12), 42.8 (C-13), 54.3 (C-14), 22.4 (C-15), 27.7 (C-16), 55.5 (C-17), 12.3 (C-18), 17.6 (C-19), 39.4 (C-20), 20.8 (C-21), 135.6

(C-22), 131.5 (C-23), 42.2 (C-24), 32.3 (C-25), 19.6 (C-26), 19.7 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道 (吕子明等, 2008) 基本一致, 故鉴定为麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 7 β -三醇。

化合物 **7** 无色针状结晶 (氯仿), C₂₈H₄₄O; m. p. 179-181 °C; APCI-MS m/z : 419 [M+Na]⁺; ¹H NMR(CDCl₃) δ : 0.55 (3H, s, Me-18), 0.81 (3H, d, J =6.4 Hz, Me-26), 0.83 (3H, d, J =6.4 Hz, Me-27), 0.90 (3H, d, J =6.6 Hz, Me-28), 1.03 (3H, s, Me-19), 1.04 (3H, d, J =7.4 Hz, Me-21), 5.21 (3H, m, H-7, H-22和 H-23)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 38.3 (C-2), 212.1 (C-3), 44.2 (C-4), 42.6 (C-5), 30.4 (C-6), 117.3 (C-7), 139.3 (C-8), 48.6 (C-9), 34.4 (C-10), 21.4 (C-11), 39.3 (C-12), 43.4 (C-13), 55.8 (C-14), 22.7 (C-15), 28.2 (C-16), 55.1 (C-17), 12.1 (C-18), 12.4 (C-19), 40.5 (C-20), 19.7 (C-21), 135.4 (C-22), 132.1 (C-23), 42.7 (C-24), 33.1 (C-25), 19.8 (C-26), 21.0 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献(王雪芹等, 2007) 对照基本一致, 故鉴定为麦角甾-7, 22-二烯-3-酮。

化合物 **8** 白色无定型粉末, C₃₅H₆₇NO₄; ESI-MS m/z : 564 [M-H]⁻; ¹H NMR (CD₃COCD₃) δ : 0.89 (6H, t, J =7.2 Hz, Me-18/16'), 1.18-1.43 (40H, m), 1.59 (3H, s, Me-19), 1.76 (1H, m, H-3'), 1.98 (2H, t, J =7.2 Hz, H-10), 2.02 (1H, m, H-3'), 2.08 (4H, m, H-6/7), 3.65 (1H, m), 3.81 (2H, m), 4.01 (2H, m), 4.15 (1H, m), 4.40 (1H, d, J =5.2 Hz), 4.75 (1H, d, J =5.6 Hz), 5.14 (1H, m, H-8), 5.55 (1H, dd, J =15.5 Hz, 6.3 Hz, H-4), 5.68 (1H, m, H-5), 7.31 (1H, d, J =7.4 Hz, NH); ¹³C NMR (CD₃COCD₃) δ : 14.4, 16.1, 23.4, 28.4, 28.5, 29.3-29.9, 32.5, 33.3, 35.7, 40.2, 56.3, 62.3, 72.7, 73.6, 124.7, 131.6, 132.4, 136.2, 175.1。以上数据与文献 (周忠玉等, 2009) 对照基本一致, 故鉴定为(4*E*, 8*E*, 2*S*, 3*R*, 2'*R*)-N-2'-羟基棕榈酰-9-甲基-4, 8-sphingadienin。

化合物 **9** 无色针状晶体(CH₃OH/CDCl₃), C₂₁H₄₄O₃; ESI-MS m/z : 343[M-H]⁻; ¹H NMR(CDCl₃) δ : 0.92 (3H, t, J =5.9 Hz, Me-18), 1.12-1.48 (32H, br, s), 2.66 (1H, m), 2.32 (1H, m), 3.3-4.2 (7H, m); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 14.2 (Me-18), 22.7, 22.8, 26.3, 32.0, 29.3-29.9, 64.3, 70.2, 72.2, 72.8, 以上数据与文献 (蓝文健等, 2003) 对照基本一致, 故鉴定为鲨肝醇。

化合物 **10** 白色粉末, C₁₆H₃₂O₂; ESI-MS m/z : 255 [M-H]⁻; ¹H NMR(CDCl₃) δ : 2.33 (2H, t, J =7.4 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.22-1.30 (24H, m, H-4~H-15), 0.89 (3H, t, J =7.4 Hz, Me-16)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 179.9 (C-1), 34.3 (C-2), 31.8 (C-15), 29.4-29.9 (C-3~C-14), 14.2 (C-16)。结合质谱和核磁数据鉴定化合物为棕榈酸 (十六烷酸)。

致谢: 感谢南京中医药大学药学院谈献和教授在鉴定工作方面提供的大力帮助。

参考文献:

- ARAI Y, NAKAGAWA T, HITOSUGI M, et al., 1998. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 48(3): 471-474.
- DING G, LI Y, FU SB, et al., 2009. Ambuic acid and torreyanic acid derivatives from the endolichenic fungus *Pestalotiopsis*

sp. [J]. J Nat Prod, 72(1): 182–186.

GUNATILAKA AAL, 2006. Natural products from plant-associated microorganisms: distribution, structural diversity, bioactivity, and implications of their occurrence [J]. J Nat Prod, 69(3): 509-526.

LAN WJ, SU JY, ZENG LM, 2003. Studies on the secondary metabolites of the soft coral, *sinularia* sp. collected from the south China sea [J]. Acta Sci Nat Univ Sunyatseni, 42(3): 105-107. [蓝文健, 苏镜娱, 曾陇梅, 2003. 南海短指软珊瑚 *Sinularia* sp. 次生代谢物质研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 42(3): 105-107.]

LI EW, JIANG LH, GUO LD, et al., 2008. Pestalachlorides A-C, antifungal metabolites from the plant endophytic fungus *Pestalotiopsis adusta* [J]. Bioorg Med Chem, 16(17): 7894-7899.

LI J, LI L, SI YK, et al., 2011. Virgatolides A-C, benzannulated spiroketals from the plant endophytic fungus *Pestalotiopsis virgatula* [J]. Org Lett, 13(10): 2670-2673.

LI JY, HSRPER JK, GRANT DM, et al., 2001a. Ambuic acid, a highly functionalized cyclohexanone with antifungal activity from *Pestalotiopsis* spp. and *Monochaetia* sp [J]. Phytochemistry, 56(5): 463-468.

LI JY, STROBEL GA, 2001b. Jesterone and hydroxy-jesterone antioomycete cyclohexenone epoxides from the endophytic fungus *Pestalotiopsis jester* [J]. Phytochemistry, 57(2): 261–265.

LIU L, LI Y, LIU SC, et al., 2009. Chloropestolide A, an antitumor metabolite with an unprecedented spiroketal skeleton from *Pestalotiopsis fici* [J]. Org Lett, 11(13): 2836-2839.

LIU L, LIU SC, JIANG LH, et al., 2008. Chloropupekeanin, the first chlorinated pupukeanane derivative, and its precursors from *Pestalotiopsis fici* [J]. Org Lett, 10(7): 1397-1400.

LÜ ZM, JIANG YT, WU LJ, et al., 2008. Chemical constituents from dried sorophore of cultured *Cordyceps mifitaris* [J]. Chin J Chin Mat Med, 33(24): 2914-2917. [吕子明, 姜永涛, 吴立军, 等, 2008. 人工蛹虫草子实体化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 33(24): 2914-2917.]

MA YM, FENG CL, 2008. Progress in the studies on antitumoral natural products from endophytic fungi [J]. Chin J Org Chem, 28(10): 1697-1706. [马养民, 冯成亮, 2008. 植物内生真菌抗肿瘤活性成分研究进展[J]. 有机化学, 28(10): 1697-1706.]

SUN JQ, GUO LD, ZANG W, et al., 2006. Research advances in the diversities of endophytic fungi in medicinal plants and their bioactive ingredients [J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin, 26(7): 1505-1519. [孙剑秋, 郭良栋, 臧威, 等, 2006. 药用植物内生真菌及活性物质多样性研究进展[J]. 西北植物学报, 26 (7): 1505-1519.]

TAN RX, ZOU WX, 2001. Endophytes: A rich source of functional metabolites [J]. Nat Prod Reports, 18(4): 448-459.

WANG XQ, SUN LR, 2007. Study on the chemical constituents of *Lasiosphaera fenzlii* Reich. [J]. Nat Prod Res Dev, 19(5): 809-810. [王雪芹, 孙隆儒, 2007. 中药脱皮马勃的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 19(5): 809-810.]

ZHANG GW, MA XQ, SU JW, et al., 2003. Sterol from the soft coral *Sinularia depressa* tixier-durivanti [J]. Acta Sci Nat Univ Sunyatseni, 42 (2): 56-58. [张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等, 2003. 扁囊形短指软珊瑚 *Sinularia depressa* 的甾醇和甾醇甙[J]. 中山大学学报(自然科学版), 42 (2): 56-58.]

ZHOU ZY, LIU JK, 2009. A chemical analysis of ascomycete *Scutellinia ascoboloides* [J]. J Yunnan Natl Univ (Nat Sci Ed), 18(1): 1-4. [周忠玉, 刘吉开, 2009. 黄盾盘菌的化学成分[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 18(1): 1-4.]